

用大孔巯基树脂处理甲基汞废水的实验研究

俞穆清 刘桂琴 富德义 王书海

(中国科学院长春地理研究所)

为治理某些工厂的大流量甲基汞废水，我们研究出用国产大孔巯基树脂吸附废水中的甲基汞，然后用盐酸-氯化钠溶液洗脱，经紫外光照射迅速分解后，再用铜屑还原，回收金属汞的治理方法。流程见图 1。

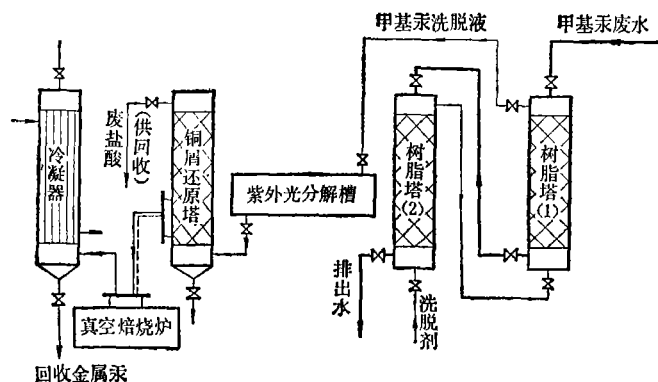


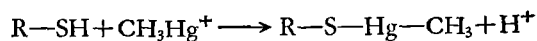
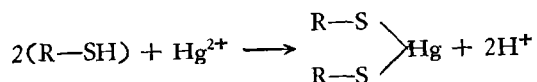
图 1 甲基汞废水治理流程示意图

一、作用原理

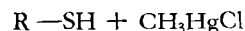
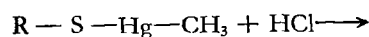
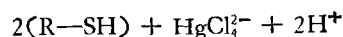
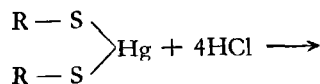
巯基化合物对各种无机汞和有机汞离子都具有很强的结合能力，通过功能基反应，将巯基引入某些大孔树脂的骨架上，这样控制适当的条件，就可以实现对各种汞离子的有效吸附。用合适的再生剂（如浓盐酸）洗脱时，汞离子可从巯基树脂上解吸下来，使树脂再生。

用巯基树脂除汞系离子交换反应，其吸附与洗脱机理如下：

吸附：



洗脱：



从上式可以看出，巯基树脂对甲基汞的吸附能力不如对无机汞离子的吸附能力强，所吸附的甲基汞比无机汞容易洗脱。

二、净化条件的选择

巯基树脂对甲基汞的净化率，主要取决于 pH 值、通水速度和废水的水质。

取 10 毫升南开大学生产的巯基树脂装于 $\phi 10$ 的玻璃管中。先用稀盐酸自上而下通过树脂，使树脂转为 H^+ 型，然后用水冲至中性，将甲基汞溶液置于高位槽中，进行净化实验。

1. pH 值对净化率的影响

实验表明，pH 4—7 时，净化率最高。pH 小于 2 时，净化率急剧下降（见表 1）。这主要是因 pH 值影响了树脂本身的交换性能和吸附与解吸平衡，改变了甲基汞在水中存在的形态。

2. 通水速度对净化率的影响

为保证树脂上的巯基对甲基汞充分吸附，须控制通水速度，使废水与树脂有适当的

表1 pH 值对净化率的影响

pH 值	1	2	3	4	5	6	7	9	10
出水中甲基汞的浓度 (ppb)	500	16.5	2.0	1.2	1.2	1.0	1.2	2.9	12.4
净 化 率 (%)	75.0	99.2	99.90	99.94	99.94	99.95	99.94	99.85	99.40

注: 原水中甲基汞浓度: 2.0ppm,

树脂体积: 10 毫升, 流速: 15 毫升/分 (S. V.=90).

接触时间。实验表明, 巯基树脂对甲基汞的交换速度较快, 净化能力很强。2ppm 的甲基汞溶液以 10 毫升/分的流速通过 10 毫升树脂 (S. V. = 60 空速), 出水中甲基汞含量可稳定在 1ppb 以下, 净化率达 99.95% (见表 2)。在空速 (S. V.) 一定时, 树脂体积越大, 其净化效率越好, 这主要是因为大体积树脂可避免“捷流”现象。另外新树脂刚使用时净化效果稍差, 运行一两天后, 净化效果才能达到最佳值。

表2 通水速度对净化率的影响

出水中甲基汞的浓度 (ppb)	通水速度 (毫升/分)					
	2	4	8	10	12	15
测定方法						
气相色谱法	0.40	0.55	0.55	0.70	0.70	0.90
冷原子吸收法	0.5	0.5	0.5	0.7	1.0	1.2

注: 原水中甲基汞浓度: 2ppm, 树脂体积 10 毫升, pH 4.

实验还表明, 净化成分较复杂的工业废水时, 因水中某些干扰物的影响, 使树脂的净化性能降低, 其通水速度应酌情减慢。

3. 巯基树脂吸汞的选择性

研究了巯基树脂对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 、 Au^{3+} 等金属离子的吸附情况, 实验表明, 树脂吸汞的选择性与 pH 值关系较大。pH 3—4 时, 只定量吸附 Au^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^{+} , 对其它金属离子均不吸附, 而 pH 6 时, 对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 已有较明显的吸附, 为保证树脂吸汞的选择性, 废水 pH 值一般应控制在 3—4 为宜。

巯基树脂对重金属离子吸附的选择性可用“软硬酸碱”的概念来解释。

三、甲基汞的洗脱与树脂的再生

被巯基树脂所吸附的甲基汞, 可用一定浓度的盐酸定量洗脱。如向盐酸中加入饱和量的氯化钠, 可明显提高其洗脱效果, 且降低了所需盐酸的浓度。但为了同时洗脱树脂所吸附的无机汞, 并兼顾下一步分解及还原程

表3 洗脱剂的用量及洗脱分配率

洗脱剂用量 (毫升)	洗脱剂种类	12N 盐酸			6N 盐酸—氯化钠		
		洗脱情况			洗脱情况		
		甲基汞洗脱量 (毫克)	单次洗脱率 (%)	累积洗脱率 (%)	甲基汞洗脱量 (毫克)	单次洗脱率 (%)	累积洗脱率 (%)
10		58.4	95.8	95.8	56.1	92.0	92.0
+10		2.2	3.5	99.3	2.7	5.3	97.3
+10		0.35	0.6	99.9	1.0	1.7	99.0
+10		0.05	0.1	100	0.3	0.5	99.5

注: 树脂体积 1 毫升, 吸甲基汞总量是 61 毫克, 洗脱速度 S. V. = 4

序的速度和效果,我们选用氯化钠饱和的 6N 盐酸作洗脱剂。其洗脱效果与浓盐酸相同,且对树脂无破坏性,有利于延长树脂的使用寿命,对设备腐蚀性及对人的刺激性相对较少,宜于使用。

从表 3 可以看出,10 倍量的洗脱剂的洗脱率就可达 95% 左右,本着尽量减少洗脱剂用量,缩短再生时间的原则,洗脱剂的用量一般以树脂体积的 15 倍左右为宜。

再生后的树脂,经水洗后恢复原状仍可继续循环使用。树脂再生运转四周期后,其交换容量、净化效率未见明显降低,平均工作交换容量为 50—60 毫克甲基汞/毫升树脂。

四、甲基汞的破坏分解

洗脱液中高浓度的剧毒甲基汞(可达 4,000ppm 左右),如何迅速破坏分解,使之不

产生严重的二次污染,这是一个十分重要的问题。它直接影响到树脂法吸附甲基汞能否在实际中推广应用。

我们的实验表明,甲基汞有高度的化学稳定性。即使在浓盐酸介质中,几千个 ppm 的甲基汞避光保存数日,都几乎不分解,甚至用普通灯泡照射也无效。加热虽可以使其分解,但分解速度仍比较缓慢。

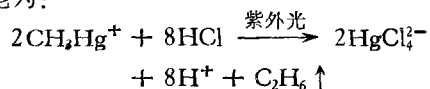
然而,在紫外光(如汞灯或太阳光)的直接照射下,盐酸洗脱液中高浓度的甲基汞则可迅速分解为无机汞(见表 4)。分解速度随紫外光强度和盐酸浓度的增加而明显加快。如阳光照射下,12N 盐酸中 2,000ppm 的甲基汞在 10 分钟内即可完全分解;6N 盐酸中完全分解则需 20 分钟;2N 盐酸中照射 8 小时分解近 95%;而在水溶液中照射 8 小时却几乎没有分解。

表 4 洗脱液中甲基汞的分解实验

分解条件		分解速度						
光源	介质	时间	10 分	20 分	30 分	1 小时	2 小时	8 小时
10 瓦紫外灯管照射	12N HCl	残留量 (ppm) 分解率	440 78%	42 98%	0.050 100%	未检出 100%		
	6N HCl + NaCl	残留量 (ppm) 分解率	750 63%	250 88%	5.0 99.7%	0.010 100%	未检出 100%	
太阳光直接照射	12N HCl	残留量 (ppm) 分解率	0.005 100%	未检出 100%				
	6N HCl + NaCl	残留量 (ppm) 分解率	340 58%	0.005 100%	未检出 100%			
	2N HCl + NaCl	残留量 (ppm) 分解率			1920 <5%	1800 10%	1500 25%	100 95%
	水溶液	几乎不分解						

注: 10 毫升 2,000ppm 的甲基汞溶液盛于石英容器中,置于光源下。

这一分解反应为光化学反应,其反应式可能为:



有关反应机理及最佳分解条件还有待于深入研究。

在实际应用时,可设计装有多排紫外灯

管的分解槽,让甲基汞洗脱液从灯管间缓慢通过,以减少液层厚度,增加光照面积,来加快分解速度。另外,利用太阳光直接照射,快速、廉价、方便,值得考虑。

五、无机汞的还原与回收

进一步处理回收洗脱液中高浓度的无机

汞是本方法在实际推广应用中的又一重要问题。

实验表明,在较浓的盐酸介质中,铜屑置换还原法是一个简单易行而又快速有效的方法。具体实验如下:

1. 无机汞的还原

向 20 毫升已完全分解的含汞 3,000ppm 的洗脱液中加入 20 克事先用盐酸仔细处理过的铜屑 ($5 \times 5 \times 0.5$ mm 左右),并不时振荡几下,几分钟内,绝大部分汞离子就会被铜屑迅速还原成金属汞,并牢固的沉积在铜屑表面,尤如镀银一般,而洗脱液仍澄清透明。其还原速度如表 5 所示。甲基汞在此条件下,不能被铜屑直接还原。

表 5 铜屑还原法的净化速度

还原时间(小时)	洗脱剂	12N HCl		6N HCl + NaCl	
		汞残留量(ppm)	净化率(%)	汞残留量(ppm)	净化率(%)
10 分		2	99.93	7	99.8
0.5		0.4	99.99	3.3	99.9
1		0.3	99.99	0.6	99.98
2		0.4	99.99	0.4	99.99
4		0.0	99.97	0.5	99.98
8		2.0	99.93	0.6	99.98
24		16	99.5	0.8	99.97
48		35	99.8	6	99.8

由实验可知:

(1) 本实验条件下,洗脱液与铜屑的最佳接触时间在 12 N 盐酸和 6 N 盐酸-氯化钠介质中分别为 0.5 小时和 1 小时左右为宜,此时洗脱液汞残留量可稳定在 0.5ppm 左右,净化率达 99.98%。

(2) 铜屑在洗脱液中总的浸泡时间不可过长。否则沉积在铜屑表面的金属汞,小部份会回溶到洗脱液中(12 N 盐酸介质中更为明显),而绝大部分则以铜汞齐的形式逐渐渗透到铜屑内部。这给下一步金属汞的回收带来一些不便。

在实际应用时,应采用逆流铜屑塔还原

(见图 1)效果则会更好。其铜屑用量、最佳接触时间及最长浸泡时间,需通过中试加以校准。

2. 金属汞的回收

待还原反应完成后,将铜屑尽快取出、水洗、烘干,真空加热至 350℃ 左右,沉积在铜屑表面的金属汞就很快挥发成汞蒸气,随后冷凝成“水银”。而铜屑又可循环使用。

如洗脱液中含汞量很高,被铜屑还原出的金属汞甚至可自行聚积成纯“汞滴”沉于容器底部而直接回收。

还原后产生的含铜离子的小体积 6 N 盐酸洗脱液可蒸馏浓缩。蒸出的恒沸盐酸(6.1N)可重复使用,并可从残液中回收制得氯化铜,避免了铜对环境的污染。

六、讨 论

通过上述实验研究可以看出,用大孔巯基树脂吸附甲基汞,然后用 6 N 盐酸-氯化钠溶液洗脱,经紫外光照射迅速分解后,再用铜屑还原、回收金属汞的方法是一个较为完整、有效治理甲基汞废水的方法。该法的主要优点是:

1. 净化效率高,控制适当的流速,可使出水中甲基汞含量稳定在 1ppb 以下。

2. 处理流程较为简单合理,所需的树脂、铜屑和盐酸均可多次再生重复使用,故本法宜于在工业上应用。

3. 该方法可将剧毒甲基汞分解回收成金属汞,作到“化害为利”,而不产生二次污染。

本方法的不足之处是如同所有的离子交换法处理重金属废水的特点一样,对废水水质要求也较为严格,悬浮物、油类、某些有机物和强氧化剂的存在会使树脂的净化效率降低,运行周期缩短。因此应用本方法处理成分复杂的甲基汞废水时需根据水质情况,采用适当的预处理,才能保证其净化效果。

另外,用巯基树脂除汞,主要适用于浓度较低而排放量较大的含汞废水的深度处理。

如废水中无机汞含量较高,应预先采用适当的一级处理去除,以延长树脂的运行周期。

附注:本实验用气相色谱法和冷原子吸收法,同时测定废水中的甲基汞。

主要参考文献

[1] 吉田久良,中村高遠等,工業用水(日),8,15,(1974)。

[2] 寺島一生,富田繁等,工業用水(日),11,38(1974)。

[3] 小田仲彬,堀田良男,化学と工業,3,136(1972)。

[4] 柴田昌男,吉田久良等,日本化学会志(日),12,2114(1975)。

[5] 南开大学高分子教研室,南开大学学报(自然科学版),87,(1975)。

[6] 王书海,环境科学,4,36(1979)。

[7] 俞穆清等,环境科学,5,53(1979)。

以底栖动物评价甘肃境内 黄河干支流枯水期的水质

颜京松

游贤文 苑省三*

(中国科学院西北高原生物研究所) (甘肃省兰州环境保护中心监测站)

以底栖大型无脊椎动物评价水质、监测污染是水质的生物学评价方法之一,国内外已较广泛采用,并取得有效成果。我们对甘肃省境内黄河干支流的底栖动物进行了两次调查,根据其群落结构及一些种类的个体生态学资料,试评价该段干支流污染状况。工作还在继续中,本文仅是初步小结。

河道概况及采样站布设

甘肃省境内黄河干流自刘家峡至五佛寺长约359公里,主要支流有湟水、庄浪河等。这段黄河干支流污染源众多,有来自城镇的生活污水,有含不同污染物的工业废水,加上水土流失带入河内的大量泥沙,情况错综复杂。各段污染源分布不同,污染程度也不一样。

我们布设采样站的原则是:在主要污染源或支流汇入处的上下游各设采样站,各站的小生境(如底质、水深、流速等)力求相似,采样站布设见图1。

工作方法及其结果

限于工作条件,仅在近岸浅水处采样。

1978年6月进行定性采样,同年11至12月间又进行了定量采样,结果列于表1。

各站的生物指数值见表2。这些生物指数评价水质的标准是:Trent生物指数自0—10共11个等级,指数值越小,表示污染程度越严重。Chandler记分值越低表示污染越重。总分为零(无底栖大型无脊椎动物)表示严重污染;45分以下为重污染;45—300分为中等污染;300分以上为轻污染或未污染。Goodnight生物指数值,80—100%为严重污染,60—80%为重污染,60%以下为轻污染。多样性指数值越小,污染越重。Wilhm & Dorris (1968)认为Shannon多样性指数值大于3为清洁;1—3为中度污染;小于1为重污染。Staub等(1970)提出Shannon多样性指数值与工业废水污染关系是指数值3.0—4.5为略有一点污染;2.0—3.0为轻污染;1.0—2.0为中度污染。评价水质的底栖动物资料均以1978年冬季所采各断面定量材料为依据。同年6月所采定性材料仅做参考或

* 北京大学地理系吴嘉明,田连恕同志参加采集,在总结过程中提出很多宝贵意见,特此致谢。